# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003747

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-344709

Filing date: 29 November 2004 (29.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年11月29日

出願番号 Application Number:

特願2004-344709

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

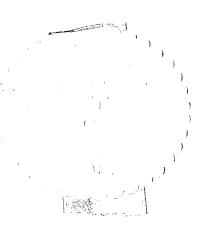
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

JP2004-344709

出 願 人

Applicant(s):

株式会社東芝 富士色素株式会社



2005年 4月15日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office







【書類名】 特許願 【整理番号】 DTE04-011

【提出日】平成16年11月29日【あて先】特許庁長官殿【国際特許分類】C09K 11/602<br/>H05B 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 多元物質科学研究所内

【氏名】 窪田 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県深谷市幡羅町一丁目9番地2 株式会社東芝 深谷映像工

場内

【氏名】 伊藤 武夫

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県川西市小花2丁目23-2 富士色素株式会社内

【氏名】 坂井 和夫

【特許出願人】

 【識別番号】
 000003078

 【氏名又は名称】
 株式会社東芝

【特許出願人】

【識別番号】 591075467

【氏名又は名称】 富士色素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077849

【弁理士】

【氏名又は名称】 須山 佐一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014395 【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

 【包括委任状番号】
 0007496





# 【書類名】特許請求の範囲

# 【請求項1】

発光体層と、

該発光層の両面に沿ってそれぞれ配設された第1および第2の電極層と、

前記電極層間に電界を印加する手段を備え、

前記発光体層は、少なくとも1層の蛍光体層と、該蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材を含む少なくとも1層の電子放出源層が、積層して形成されたものであることを特徴とする電界発光素子。

# 【請求項2】

前記第1および第2の電極層の少なくとも一方と前記発光体層との間に、絶縁層を有することを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

# 【請求項3】

前記電子放出材が  $10^{-3} \sim 10^{8}$   $\Omega$ ・c mの電気抵抗値を有し、かつこの電子放出材を含む電子放出源層が  $40\mu$  m以下の表面凹凸を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電界発光素子。

## 【請求項4】

前記電子放出材が、ITO(Indium Tin Oxide)、ATO(Antimony Tin Oxide)、導電性ZnOから選ばれる少なくとも1種を主成分とする微粒子、あるいはこれらの微粒子を絶縁材料により被覆したものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の電界発光素子。

# 【請求項5】

前記電子放出材層が、ITO、ATO、導電性ZnOから選ばれる少なくとも一種を主成分とし、表面凹凸を有する薄膜であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の電界発光素子。



【発明の名称】電界発光素子

# 【技術分野】

# [0001]

本発明は、電界発光蛍光体を用いた電界発光素子に関する。

#### 【背景技術】

# [0002]

エレクトロルミネセンス(EL)は、物質に電界(電場)を印加したときに生じる発光 現象をいい、このような発光を生じる蛍光体(電界発光蛍光体)を発光体層として有する 素子(以下、電界発光素子と示す。)は、近時、ディスプレイデバイス、液晶表示装置の バックライト、照明などの用途に使用されている。

#### [0003]

電界発光素子には、大別して分散型と薄膜型と2種類の構造のものがある。いずれの構造においても、電界発光蛍光体としては、実用上硫化亜鉛が主に用いられている。

#### [0004]

例えば、分散型電界発光素子は、電界発光蛍光体として多量の硫化銅( $Cu_2S$ もしくは $Cu_xS$ )を母体であるZnSの結晶中に析出させた銅付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS: Cu,C1)の粒子をシアノエチルセルロースのような高誘電体物質(有機バインダ)中に分散させた蛍光体材料により発光体層を形成し、この発光体層を、少なくとも片面側に絶縁高誘電体層を介して2つの電極層で挟み込んで構成される。そして、2つの電極層のうちで少なくとも一方を透明電極層として、電極層間に所定の電圧および周波数の交流電圧を印加することにより、発光が得られる。(例えば、特許文献1参照)

# [0005]

薄膜型電界発光素子は、ガラス基板の上にITO透明電極層、第1絶縁層、電界発光体層、第2絶縁層、背面金属電極層が順に積層して形成された構造を有している。そして、電界発光体層は、マンガン付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Mn)を蒸着するなどの方法により  $1/10\mu$  mオーダーの厚さの薄膜状に形成されている。ITO透明電極層と背面金属電極層との間に 100 V程度の交流電圧を加え、電界発光体層に  $2\times10^6$  V/c m程度の高電界を印加することにより、発光が得られる。(例えば、非特許文献 2 参照)

#### [0006]

しかしながら、従来からの分散型電界発光素子においては、使用可能な電界発光蛍光体が、硫化亜鉛系のものに限られ、発光色も青緑色などに限られていた。そのため、カラー(3色形)の電界発光素子を実用化することが難しかった。

#### [0007]

また、発光輝度が不十分であるため、利用範囲が限られていた。すなわち、良好な輝度を得るには、粒径  $30\mu$  m程度の大粒径の蛍光体を使用し、厚さ  $100\mu$  m以上の蛍光体層(発光体層)を形成する必要があり、またそのような発光体層でも最大輝度が 100c d·m² 前後と低いため、使用できる用途が限られていた。

# [0008]

また薄膜型の電界発光素子においては、厚さ  $0.5 \mu$  m程度の発光体層に高電界を印加するため、高輝度の発光を得ることができるが、薄膜状の電界発光体層の形成は蒸着などの方法によるため、成膜できる蛍光体の種類が限定された。したがって、発光色がオレンジ色などに限られ、実用化に向けての選択に限界があった。また、大画面の作成が難しいばかりでなく、コスト的に高くなるなどの問題があった。

【特許文献1】特開平7-216353号公報

【非特許文献 1 】 (T. Inoguti, M. Takeda, Y, Kakihara, Y. Nakata and M. Yoshida:'74S ID Intern. Symposium Digest. 84(1974)

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]



本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、各種の電子線励起蛍光体を容易に発光させることができるデバイス構造を提案し、かつ量産性に優れ、低コストで大画面化が可能な電界発光素子を提供することを目的とする。

# 【課題を解決するための手段】

# [0010]

本発明の電界発光素子は、発光体層と、該発光層の両面に沿ってそれぞれ配設された第 1 および第 2 の電極層と、前記電極層間に電界を印加する手段を備え、前記発光体層は、 少なくとも 1 層の蛍光体層と、該蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材を含む少なくとも 1 層の電子放出源層が、積層して形成されたものであることを特徴とする。

# 【発明の効果】

# [0011]

本発明の電界発光素子によれば、蛍光体がZnS系材料に限定されず、従来は発光が難しいとされていた蛍光体を電界印加により容易に発光させることができる。そして、発光色、輝度、寿命、コストなどさまざまなデバイス要求に対応し、発光効率が高く高輝度の電界発光素子を得ることができ、広範な用途を実現することができる。また、必ずしもドライ法(気相堆積法)によることなく、簡易な方法で発光体層を形成することができるので、低コストで大面積の発光素子を得ることができる。

# 【発明を実施するための最良の形態】

# $[0\ 0\ 1\ 2]$

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

# [0013]

本発明の第1の実施形態は、図1に示すように、蛍光体層1と電子放出材層2からなる発光体層3を、両面側にシアノエチルセルロース層のような絶縁層4を介して、2つの電極層(例えば、ITO電極層)5により挟み込んだ構造を有する。蛍光体層1は蛍光体粒子1aから構成される。絶縁層4は、発光体層3の片面側にだけ設けてもよいし、低電圧仕様においては設けなくてもよい。また、絶縁層4とともに誘電体層を設けることもできる。なお、符号6は、ガラス基板のような基板を示す。

#### $[0\ 0\ 1\ 4]$

第1の実施形態の電界発光素子において、電子放出材層2は蛍光体層1と接触して設けられている。電子放出材層2と蛍光体層1との界面において、電子放出材から電子が放出され、蛍光体を励起する。電子放出材から十分なエネルギーを持った電子が放出されるためには、電子放出材が所定の電気抵抗値を有し、かつ電子放出材層2が所定の表面形状を有することが必要であることが、本発明者らが行った実験からわかった。

# [0015]

電子放出材として各種の材料を使用し、それらの特性と発光との関係について調べた実験を、以下に記載する。

#### [0016]

この実験では、蛍光体として平均粒径  $5\mu$  mの銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Cu,A1)を使用し、厚さ  $10\mu$  mの蛍光体層を形成した。また、電子放出材としては、ITO、ATO、電気良導体であるCu 粉体やAu 膜、Al やGa などをドープして導電処理を施した導電性 ZnO 膜、導電処理なしの ZnO 膜などを使用し、第 1 の実施形態に示す構造の電界発光素子を作成した。

#### [0017]

得られた電界発光素子に同一の条件で電圧を印加し、発光の良否とそのしきい電圧を調べ、総合的に判定を行った。結果を表1に示す。発光の判定において、発光が良好であるものから順に②○△の印を付け、発光が得られない場合に×を付けた。なお、蛍光体層の形成および電子放出材層の形成は、粒子塗布により行ったが、蒸着法やスパッタリング法、化学的気相堆積(CVD)法などの各種の気相堆積法により行っても、同様の結果が得られることも確認した。

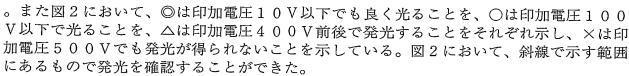


【0018】 【表1】

10 11 12	750
WIT OF C	210 Cuty
$\dashv$	
0 Zn0 10 <sup>9</sup>	501
微粒子ZnO	1
導電ZnO	707
つ。「小野神	年 中 中 中 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一
	導置ZnO
4	A I O
	تاحا
	1T0
	OTI .
	11年11年11年1
SAT SO	電子放出材

# [0019]

実験結果を、電子放出材の粒径に相当する電子放出材層の表面凹凸と、電子放出材の電気抵抗値(体積固有抵抗)とを関連させることによりまとめたものを、図2に示す。ここで、表面凹凸は、凹部の深さの2倍と凸部のピッチの平均値により定義されるものとする



# [0020]

この結果から、以下に示す発光のメカニズムが考察される。すなわち、電界がかかると、電子放出材層2の凸部に電界集中が発生して電子放出が行われ、この電子により蛍光体が発光するものと思われる。電子放出材層2に凹凸が少なければ、電界集中が少なくなり蛍光体の発光には至らないため、電子放出材層2には所定の大きさ以下の微細な表面凹凸が必要である。加えて、電子放出材が所定の範囲の電気抵抗値(体積固有抵抗)を有することが必要である。電気抵抗値が低すぎると、放出電子のエネルギーが不足するため、蛍光体を発光させることができず、逆に高すぎると電子放出が行われない。

#### [0021]

すなわち、電子放出材層 2 が 4 0  $\mu$  m以下、より好ましくは 1  $\mu$  m以下の表面凹凸を有し、かつ電気抵抗値(体積固有抵抗)が 1 0 8  $\Omega$  · c m  $\sim$  1 0 0 · c m  $\sim$  · c m  $\sim$  0 · c m  $\sim$  · c m  $\sim$  0 ·

# [0022]

使用可能な電子放出材としては、実験に使用されたATO、ITO、導電性ZnOのほかに、これらの導電性酸化物で被覆された酸化チタン( $TiO_2$ )などの複合導電性酸化物などが挙げられる。また、導電性酸化チタン( $TiO_2$ )、硫化銅( $Cu_2S$ )などを使用することもできる。さらに、体色が黒であるための配合量の限界が存在するが、少量であれば、単層型あるいは多層型のカーボンナノチューブ(CNT)を使用することも可能である。

# [0023]

このような電子放出材の粒子形状は、特に限定されない。針状であっても球状であってもよい。また、外周面に微細な突起や欠損部があってもなくても、十分な電子放出が可能である。実験で確認したように、電子放出材層に  $40~\mu$  m以下の表面凹凸と等価な電界集中が行われればよい。

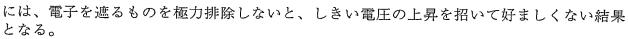
#### [0024]

#### [0025]

蛍光体粒子の粒径(平均粒径)は $1 n m \sim 100 \mu m$ とし、より好ましくは $10 n m \sim 30 \mu m$ とする。蛍光体粒子の平均粒径が $100 \mu m$ を超えると、しきい電圧の上昇を招き、また平均粒径が1 n m未満では、発光効率が大幅に低下してしまう。

#### [0026]

本発明の第1の実施形態の電界発光素子においては、前記したように電子放出材から電子が放出され、この電子が近傍の蛍光体を励起して発光を生じさせるものと思われる。したがって、実施形態の電界発光素子は、蛍光体を電界で挟んで励起するという点では、従来の電界発光素子と共通するものであるが、従来の電界発光素子においては励起源が蛍光体内部において生じるのに対して、実施形態の電界発光素子では、電子が蛍光体外部から励起する分が大きい点で、発光の原理が全く異なるものと思われる。その証左として、従来の分散型電界発光素子においては、蛍光体の周りにシアノエチルセルロースなどの高誘電体物質を混合しているのに対して、本発明の実施形態では、電子放出材と蛍光体との間



# [0027]

このような従来とは異なる発光メカニズムから、従来の電界発光素子では十分な発光が難しかったZnS:Ag(青色発光)や $Y_2O_2S:Eu$ (赤色発光)などのCRT用蛍光体を、良好に発光させることができるものと思われる。

#### [0028]

なお、以上の実施形態では、蛍光体層 1 および電子放出材層 2 を粒子状態で形成しているが、蛍光体層を蒸着などの気相堆積法により薄膜状に形成することができる。第 2 の実施形態として、このような薄膜状の蛍光体層 1 を有する電界発光素子を図 3 に示す。この構造では、蛍光体層 1 と電子放出材層 2 との密着性が良好になり、さらに輝度の向上が得られる。

# [0029]

さらに、薄膜状の蛍光体層 1 を有する電界発光素子において、第 3 の実施形態として、図 4 に示すように、電子放出材層 2 を蒸着法や C V D 法あるいはスパッタリング法により形成し、前記したような 4 0  $\mu$  m以下の表面凹凸を有する薄膜とすることができる。なお、この構造において、蛍光体層 1 を、第 1 の実施形態と同様に粒子状態で形成されたものとしてよいことは勿論である。

#### [0030]

また、電子放出材と蛍光体粒子とを混合しても発光が可能であり、さらにこのように電子放出材と蛍光体粒子とを混合した発光体層と、蛍光体層および/または電子放出材層を積層して設けることでさらに輝度を向上することができる。特に、電子放出材の体色が少ない場合には有効である。

#### [0031]

またさらに、これらの実施形態の電界発光素子では、素子全体を真空容器化することで、電子のロスを減少させ、さらに輝度の向上を図ることができる。また、真空容器化により湿気や酸素の影響を排除することができ、長寿命化にも効果を発揮する。

# 【実施例1】

#### [0032]

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### [0033]

# 実施例1

片面に I T O から成る 導電膜(透明電極層)が形成されたガラス基板上に、ポリイソシアネートの 1 重量%液を塗布し乾燥して絶縁膜(厚さ 1 0  $\mu$  m)を形成した。このような透明ガラス電極板を 2 枚用意した。

#### [0034]

次いで、ITO微粒子(平均粒径  $0.01 \mu m$ )のエタノール分散液を使用し、前記透明ガラス電極板の 1 枚の絶縁膜上に、沈降法により ITOからなる電子放出材層を形成した。このときエタノール分散液の濃度を調整して、ITO層の厚さを  $10 \mu m$ にコントロールした。

# [0035]

次いで、ITO層の上に、銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Cu, Al) (平均粒径  $5 \mu$  m、CRT用)のエタノール分散液を使用し、沈降法 (\*?) により  $10 \mu$  m厚の蛍光体層を形成した。さらにその上に、もう 1 枚の透明ガラス電極板を絶縁膜が当接するように重ね、素子を完成した。

#### [0036]

こうして得られた素子の両透明電極間に、周波数 1 k H z の交流電界を印加し、印加電圧を徐々に上げながら発光を視認で調べた。その結果を表 2 に示す(実施例 1 試料 N o . 1 )。印加電圧が 1 0 V から発光が確認され、 5 0 V では良好な明るさを示した。

#### [0037]



電子放出材である I T O として、平均粒径が  $1~\mu$  m、  $1~0~\mu$  m、  $6~0~\mu$  m のものをそれぞれ使用し、実施例  $1~\epsilon$  に同様にして素子を作成した。

[0038]

得られた素子に実施例1と同様に周波数1kHzの交流電圧を印加し、発光を視認で調べた。その結果を表2に示す(実施例2試料No.2~試料No.4)。

[0039]

# 【表2】

		1									
		一家衙室二		所括金つ		事権回り		も作品へ			
CN Water		-				212 W K		大规划4	ĺ	一兄数全一	一円製金2
627-1-20		_	7	~	4	LC	<u>د</u>	7	٩	,	
女王女子眼		T	CE	E			2		o	S)	0 -
111111111111111111111111111111111111111		2		2	0	ATO	導電性ZnO	導電性Zn0	遺電件ZnO	後指 インプロ	700
一両十校日内の一	電気抵抗値	10,	10_1	10_1	10_1	101	20	103	107	1010	200
物任	(B.cm)					)	,	2	2	<u> </u>	2
	新锋(∥m)	100	-	¢	6	100					
日野村日				2	8	0.00	0.01	_	9	000	2
上が出版社	ണ്ട	<b>←</b>	<b>-</b>	◁	×	•	4	*	<	,	3
<u>S</u>	320			>	•				1	≺ ,	×
	180			<∢					×	<b>←</b>	<b>4</b>
	2 2		_ (	•••		_		_	∢-	-	
	3 ;	_ '	9	••••	1405	0		0			
	20	9	0	•••	•	0	0	C			
	10	0	4	·×	×	· <	C	) <	> >	- ;	_ `
	然心世形	@	c	<	>			1	<	Y	×
	70.1		7	1	<	2	9	0	<	×	>

[0040]

ITOの平均粒径が 60  $\mu$  mである試料 No. 4 を除き、しきい電圧(発光開始電圧)は実施例 1 より高いが、発光を確認することができた。

# [0041]

# 実施例3

電子放出材として、平均粒径 0.01  $\mu$  mの I T O 微粒子の代りに、平均粒径 0.05  $\mu$  mの A T O 微粒子を使用した。それ以外は実施例 1 と同様にして素子を作成した。

# [0042]

得られた素子に実施例1と同様に周波数1 k H z の交流電圧を印加し、発光を視認で調べた。その結果、表2 に試料N o. 5 として示すように、良好な発光が確認された。

#### [0043]

実施例4、比較例1,2、

電子放出材として、ITO微粒子の代りに、平均粒径が $0.01\mu$ m(試料No.6)、 $1\mu$ m(試料No.7)、 $10\mu$ m(試料No.8)のA1をドープした導電性ZnO粒子を使用した。それ以外は実施例1と同様にして素子を作成した。また、比較例1,2として、平均粒径が $0.01\mu$ m(試料No.9)、 $0.5\mu$ m(試料No.10)で導電性付与のないZnO粒子を使用し、同様にして素子を作成した。

# [0044]

得られた素子に実施例1と同様に周波数1kHzの交流電圧を印加し、発光を視認で調べた。その結果、表2に示すように、実施例4のものでは各粒径に対応したITOを使用した場合と同一傾向の発光を確認することができた。また、ITOを使用した場合に比べ、1/3のコストで素子を作成することができた。比較例1および2のものでは、発光を確認することができなかった。

#### [0045]

#### 実施例5

絶縁膜として、ゾルゲル法によりチタン酸バリウム膜を形成した。それ以外は実施例1と同様に発光体層を形成した後、2枚の透明ガラス電極板の周縁部に無機系接着剤を塗布し、 $10^{-4}$  Torr/ccの真空中で封着を行い、真空セルを作成した。

#### [0046]

こうして得られたセル外に取り出された電極端子間に、周波数 1 k H z の交流電界を印加し、印加電圧を徐々に上げながら発光開始電圧と発光状態を調べたところ、セル内を真空にしない場合に比べて、約 2 倍の発光輝度が確認された。また、発光寿命も 5 倍以上に延ばすことができた。

# [0047]

#### 実施例6

蛍光体層として、マンガン付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Mn)の蒸着膜を形成した。すなわち、実施例1と同様にしてITOからなる電子放出材層を形成した後、その上にEB蒸着法により厚さ $2\mu m o ZnS:Mn$ 蛍光体層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして素子を作成した。

# [0048]

得られた素子に実施例1と同様に周波数1kHzの交流電圧を印加し、発光を視認で調べたところ、10Vの低電圧においても、明るいオレンジ色の発光が確認された。

# 【産業上の利用可能性】

# [0049]

本発明の電界発光素子によれば、蛍光体がZnS系材料に限定されず、従来は発光が難しいとされていた蛍光体を電界印加により容易に発光させることができるので、発光色、輝度、寿命、コストなどさまざまなデバイス要求に対応し、発光効率が高く高輝度の電界発光素子を低コストで実現することができる。この電界発光素子は、ディスプレイデバイス、液晶表示装置のバックライト、照明などの広い用途に適用することができる。

# 【図面の簡単な説明】

# [0050]

- 【図1】本発明の電界発光素子の第1の実施形態を模式的に示す断面図である。
- 【図2】本発明の第1の実施形態において、電子放出材として必要な特性を表す図で

ある。

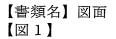
- 【図3】本発明の第2の実施形態である薄膜型電界発光素子の構造を模式的に示す断面図である。
- 【図4】第3の実施形態である薄膜型電界発光素子の別の構造を模式的に示す断面図である。

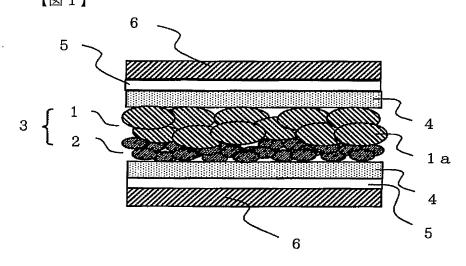
# 【符号の説明】

[0051]

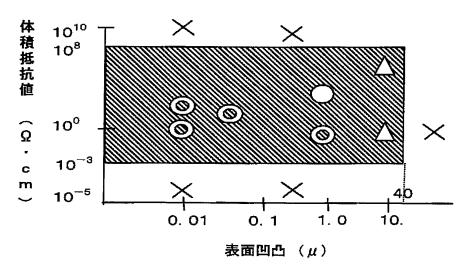
1…蛍光体層、2…電子放出材層、3…発光体層、4…絶縁層、5…電極層、6…基板

出証特2005-3034278

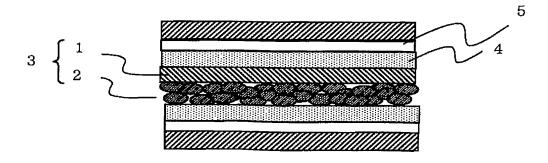




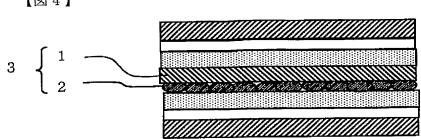
【図2】



【図3】









【要約】

【課題】高輝度を有し、高歩留まり、低コストで大画面化が可能な電界発光素子を提供する。

【解決手段】本発明の電界発光素子は、蛍光体層と、この蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材を含む層とを積層してなる発光体層を備えている。電子放出材は $10^{-3}\sim10^{8}$   $\Omega\cdot c$  mの電気抵抗値を有し、かつこの電子放出材を含む電子放出材層が $40\mu$  m以下の表面凹凸を有する。電子放出材としては、ATO、ITO、A1ドープZnOのような導電性酸化物などが挙げられる。

【選択図】図1

# 特願2004-344709

# 出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日

2001年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

氏 名

東京都港区芝浦一丁目1番1号

株式会社東芝



# 出願人履歴情報

識別番号

[591075467]

1. 変更年月日

1991年 3月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県川西市小花2丁目23-2

氏 名 富士色素株式会社